

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 19820071152294

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

ZnO 薄膜的制备及初期生长机理研究

Preparation and initial growth mechanism of ZnO

黄 斌 旺

指导教师姓名: 詹华瀚 副教授

专 业 名 称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

200 年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

近年来,氧化锌(ZnO)成为继氮化镓(GaN)之后,受到广泛研究的新型宽禁带半导体材料。氧化锌具有岩盐、立方和六角三种晶体结构,形貌结构丰富。探索材料的生长动力学,研究ZnO材料的结构形貌及其演化、晶体结构稳定性及相变等科学问题,对促进ZnO基材料及其应用开发具有重要的意义。

我们在Si(100)-2×1再构的基础上,采用分子束外延方法(MBE)进行高精度ZnO材料的制备,实现原子层量级的生长控制。对生长后的样品进行STM表征分析,重点原位分析ZnO在Si(100)上的生长动力学,研究ZnO材料的表面/界面特性。我们实验发现:生长的ZnO混合多晶薄膜,其表面分布着一系列具有一定取向的四方纳米台柱结构,经分析该ZnO多晶薄膜具有闪锌矿和纤锌矿两种相。我们还对它的特性和退火演变进行了研究,发现退火过程中纳米台柱的中心出现了有趣的三角形坑,退火后并没有发生明显的相变,但是退火后带边发生蓝移,我们归结为张应力的释放。

此外我们还通过实验参数优化、衬底优化等手段探索蓝宝石衬底上高质量ZnO薄膜的生长。实验发现衬底温度650°C比750°C生长的样品质量高。同时我们对低温MgO缓冲层的生长做了一些探索。最后对比三种缓冲层(低温ZnO缓冲层、渐变ZnO缓冲层、低温MgO缓冲层)的效果,发现渐变ZnO缓冲层有着更好的表现。

关键词: STM; Si(100); 闪锌矿 ZnO

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

In recent years, new wide bandgap semiconductor material zinc oxide (ZnO) has been extensively studied after gallium nitride (GaN). Zinc oxide has the rock salt, cubic and hexagonal crystal structures. Its morphology is very rich. Explore the growth kinetics of the material, the structure of ZnO materials and evolution of morphology, crystal structure, stability and phase transitions, and other scientific issues, are of great significance to the promotion of ZnO-based materials and their applications and developments.

After the Si(100)-2×1 reconstruction, ZnO materials were grown by molecular beam epitaxy with high-precision controlling in order of atomic layer magnitude. STM were tested after the growth. The growth kinetics of ZnO materials and the surface / interface properties were investigated by scanning tunneling microscopy (STM). The experiments revealed the growth of polycrystalline ZnO hybrid films embedded with wurtzite and zincblende phases, and the surface distribution of a certain orientation with a series of quadrangle ZnO nano-columns. Its properties and annealing evolutions had been studied. We found that during annealing, triangular holes showed up in the column centers, however, there was no obvious phase change. Blue shift phenomena of band edge emission was observed after the annealing, we attributed this to the tensile stress release.

In addition, we also optimized the experimental parameters and sample structures to explore high-quality growth of ZnO thin films on sapphire. It was found that quality of the sample grown at 650°C was higher than that grown at 750°C. Meanwhile, we made some attempts on low-temperature growth of MgO buffer layer. Finally a comparison of three buffer layer (low-temperature ZnO buffer layer, gradient ZnO buffer layer, low MgO buffer layer) were carried out, and it was found the gradient ZnO buffer layer had better performance.

Key words: STM; Si(100); zincblende ZnO

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 ZnO 的晶体结构	1
1.3 ZnO 的光学性质	2
1.4 ZnO 材料 P 型掺杂研究	3
1.5 ZnO 纳米结构及器件的研究进展	4
1.6 本文的主要工作	4
参考文献	5
第二章 实验技术及原理	8
2.1 分子束外延生长系统	11
2.1.1 生长束流控制.....	12
2.1.2 O 源系统.....	13
2.2 扫描探针显微镜系统	13
2.2.1 扫描隧道显微学理论.....	13
2.2.2 扫描隧道显微镜(STM)工作原理.....	14
2.2.3 STM 针尖的制作技术	16
参考文献	17
第三章 ZnO 在 Si(100)-2×1 的生长研究.....	18
3.1 引言.....	18
3.2 Si(100)-2×1 表面再构	19
3.3 外延生长及 STM 测试.....	20
3.4 退火的形貌演变和光学性质研究	24
3.5 小结.....	28
参考文献	29
第四章 蓝宝石衬底上 ZnO 薄膜的制备和光学特性研究.....	32

4.1 引言.....	32
4.2 样品制备	32
4.3 衬底温度的影响	33
4.4 MgO 缓冲层生长的摸索.....	35
4.5 缓冲层对 ZnO 薄膜质量的影响	37
4.6 小结.....	40
参考文献	41
第五章 总结与展望	42
硕士期间发表的论文	43
致 谢.....	44

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 About zinc oxide	1
1.2 Crystal structure of ZnO	1
1.3 Optical properties of ZnO	2
1.4 P-type doping of ZnO materials	3
1.5 ZnO nano-structures and devices research	4
1.6 About this paper	4
References	5
Chapter 2 Experiment techniques and their principles	8
2.1 Molecular beam epitaxy system	11
2.1.1 Beam control	12
2.1.2 Oxygen source	13
2.2 Scanning Probe Microscope	13
2.2.1 Theories of scanning tunneling microscopy	13
2.2.2 The principle of STM	14
2.2.3 Production technology of STM tip	16
References	17
Chapter 3 The growth of ZnO on Si(100)-2×1 surface	18
3.1 Introduction	18
3.2 Si(100)-2×1 surface reconstruction	19
3.3 Epitaxial growth and STM measurement	20
3.4 Annealing evolution of the morphology and optical properties	24
3.5 Conclusion	28
References	29
Chapter 4 Preparation of ZnO thin films on sapphire and their	

optical properties	32
4.1 Introduction	32
4.2 Sample preparation	32
4.3 Influence of substrate temperature	33
4.4 Explore the growth of MgO buffer layer	35
4.5 Influence of Buffer layer on ZnO thin film quality	37
4.6 Conclusion	40
References	41
Chapter 5 Summary and prospect	42
List of publications	43
Acknowledgements	44

第一章 绪论

1.1 引言

近年来,随着光电子技术的迅猛发展,宽禁带半导体材料及相关的短波长发光器件受到越来越多的关注和研究。宽禁带半导体材料主要包括碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)、氧化锌(ZnO)和金刚石等。它们具有高的击穿电场、高的热导率、高的电子饱和速率及更高的抗辐射能力,是制备高频大功率、耐高温、抗辐射半导体器件的重要材料。氧化锌(ZnO)是一种新型的II-VI族宽禁带直接带隙化合物半导体,室温下禁带宽度约为3.4eV,激子结合能高达60meV,在短波激光器^[1]、表面声波导^[2]、太阳能电池^[3]、场发射显示器^[4]等方面有着广泛的应用前景。

1.2 ZnO 的晶体结构

ZnO有三种晶体结构形式,分别是纤锌矿(B4)、闪锌矿(B3)和岩盐结构(B1),如图1.1所示。在常温常压下的稳定相是六方纤锌矿结构。亚稳态的闪锌矿ZnO一般只能在立方结构的衬底上外延获得。跟其它II-VI族半导体一样,纤锌矿结构的ZnO,在一定的外部压强下会向岩矿结构转变,其原因就是晶格尺寸的减少引起离子库仑作用超过自身的共价作用^[5]。在一定的压强下ZnO也可以由纤锌矿结构变为闪锌矿结构,理论研究预计该转变大概发生在30 GPa的压强下^[6]。

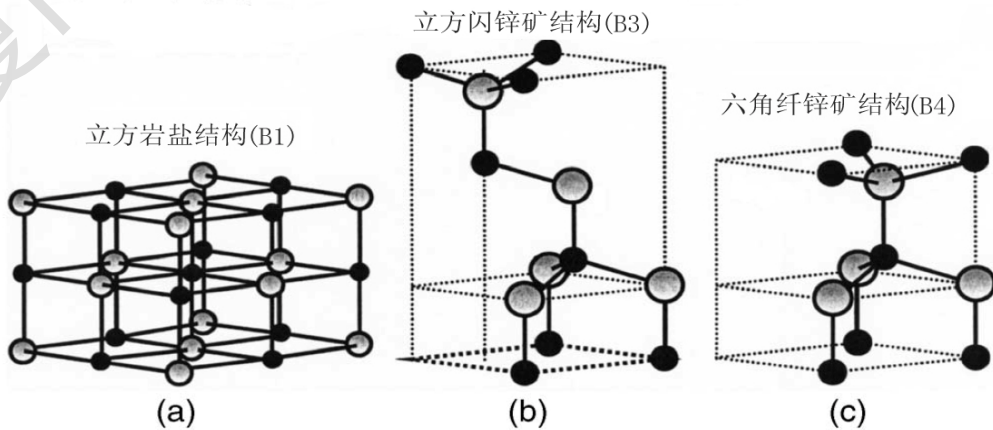


图1.1 ZnO的三种晶体结构

室温下六方纤锌矿 ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV，自由激子结合能高达 60 meV，所以器件有很好的温度特性，能在更高的温度下工作。纤锌矿 ZnO 六方纤锌矿结构的晶格常数为 $a=0.3249\text{nm}$ ， $c=0.52056\text{nm}$ ， $c/a=1.602$ [7]。ZnO 的晶体结构中，每个锌原子和四个氧原子构成四面体排布，正负离子的配位数均为 4。晶体结构相当于 O 原子构成简单六方密堆积，Zn 原子则填塞于半数的四面体隙中，另外半数四面体隙是空的。从 (0001) 方向上看，ZnO 是由 Zn 面和 O 面密堆积而成，为 AaBbAaBb 式排列，这种排列使得 ZnO 具有一个 Zn 极性面和一个 O 极性面，一般用 (0001) 表示 Zn 极性面而用 $(000\bar{1})$ 表示 O 极性面。这两种极性面具有不同的性质，晶体生长过程中极性面的控制也十分重要。

1.3 ZnO 的光学性质

光学性质是 ZnO 薄膜的重要性质之一，研究 ZnO 的发光性质对制备 ZnO 激光电子器件具有十分重要的意义。目前，在实验上主要采用光致发光光谱、透射/吸收光谱、以及阴极荧光等手段来研究跃迁过程。

ZnO 的光致发光谱主要包括 380 nm 左右的紫外发光和可见发光。一般认为，紫外发光由带边激子复合引起。对于可见光发射，目前还没有统一的定论，存在较大的争议^[8-10]，但一般被认为和薄膜内部本征缺陷有关。ZnO 的本征缺陷主要有 Zn 空位 (V_{Zn})、Zn 填隙位 (Zn_i)、O 空位 (V_{O}) 和 O 填隙 (O_i) 四种。徐彭寿^[11, 12]等人利用全势线性 Muffin-tin 轨道 (FP-LMTO) 理论方法，计算了 ZnO 及其几种本征点缺陷的电子结构，缪世群^[13]将他们的研究结果整理成表格如表 1.1 所示。

表1.1 ZnO在可见光及紫外范围内的跃迁^[13]

跃迁	对应能量/eV	波长/nm	属何光带	与之相关的缺陷
施主 ↓ 价带	1.75	710	红	V_o
	2.9	428	蓝	Zn_i
	2.4	518	绿	$V_o Zn_i$
导带 ↓ 受主	$3.37-0.3=3.07$	405	蓝	V_{zn}
	$3.37-0.4=2.97$	418	蓝	O_i
	$3.37-0.9=2.47$	503	绿	O_i
	$3.37-1.5=1.87$	664	红	O_{zn}
	$3.37-1.0=2.37$	524	绿	O_{zn}
施主 ↓ 受主	$2.9-0.3=2.6$	478	蓝	$Zn_i \rightarrow V_{zn}$
	$2.9-0.4=2.5$	497	蓝	$Zn_i \rightarrow O_i$
	$2.9-0.9=2.0$	621	红	$Zn_i \rightarrow O_i$
	$2.4-0.3=2.1$	592	绿	$V_o Zn_i \rightarrow V_{zn}$
	$2.4-0.4=2.0$	621	红	$V_o Zn_i \rightarrow O_i$

1.4 ZnO 材料 P 型掺杂研究

高质量P型ZnO是ZnO基光电器件的基础。由于 Zn_i 或 V_o 的自补偿效应^[14]和背景中含有H^[15]等原因，ZnO的P型掺杂很困难。对掺杂的微观机理研究就显的尤为重要，很多理论研究针对杂质溶解度^[16, 17]、空位、间隙位和反位等本征缺陷进行了研究^[18, 19]。P型掺杂主要集中在两方面：一是利用第一组族元素(Li, Na, K)取代Zn的位置。二是利用第五组族元素(N, P, As)取代O的位置。然而由于Li原子的半径比较小，倾向于间隙位而不是取代Zn的位置，这部分就成了施主。Na和K的键长又比Zn-O键长(1.93Å)大的多，就会引入比较大的应力，产生本征缺陷，影响P型掺杂效果。类似的情况也出现在五族元素掺杂。N的原子半径与O很接近，在ZnO中容易取代O的位置成为受主，被认为是理想的P型掺杂元素^[20]。但是N在ZnO中的溶解度低且激活能高，要有效P型掺杂还比较困难，所以许多研究工作针对不同的N源(比如 N_2 , NO, N_2O , NH_3 , Zn_3N_2)和各式各样的掺N方法展开^[21-28]。虽然人们已经进行了大量的P型掺杂研究，但是效果还不理想，主要是载流子的浓度低，获得的P型不太稳定等。一些人认为闪锌矿氧化锌可能有助于克服P型掺杂困难^[5]。

1.5 ZnO 纳米结构及器件的研究进展

纳米ZnO(线度1~100 nm)与体材料相比有很多独特的性质比如：表面效应、小尺寸效应、量子隧道效应等。由于ZnO具有两个极性的表面和三个快速的生长方向，使得ZnO纳米结构非常的多样化。这些多样化的结构使得ZnO纳米结构具有广阔的应用前景，已经制作成功了不少性能优异的纳米结构器件。比如：Y. Ryu等人成功研制了ZnO纳米线紫外LED^[29]；杨培东研究组实现了ZnO纳米带与其他纳米带相连接，并证明了这些纳米带可以作为光波导^[30]，这一重要结果是解决纳米级集成电路光路连接的关键；C. Y. Lee等人利用ZnO纳米柱和有机材料相结合的方法实现了白光LED^[31]；R. Yang等人更是利用ZnO纳米线制作成功了让人惊叹的纳米发电机^[32]。

1.6 本文的主要工作

虽然人们已经做了大量的理论和实验研究^[33, 34]，但是对ZnO微观生长机理了解还是比较有限。探索材料的生长动力学，研究ZnO材料的结构形貌及其演化、晶体结构稳定性及相变等科学问题，对有效的P型掺杂和高质量的ZnO晶体生长都具有指导意义，一些人甚至还认为闪锌矿氧化锌可能有助于克服P型掺杂困难^[5]。更加深入了解氧化锌的生长动力学和生长机理，将有利于高质量单晶薄膜的获得和特殊纳米结构的生长。因此，本论文主要利用扫描探针显微镜(SPM)研究ZnO在Si(100)上的初期生长；以及蓝宝石衬底上尝试制备高质量ZnO薄膜。具体分为如下几章：

第一章（本章）：主要介绍了ZnO的性质，研究现状和存在的主要问题。

第二章：介绍了本论文采用的实验设备和相关原理。

第三章：采用分子束外延方法(MBE)进行高精度ZnO材料的原位制备，实现原子层量级的生长控制，采用原子分辨的扫描隧道显微镜（STM）系统进行原位表征分析，结合其他实验技术和理论分析，研究ZnO在Si(100)上的初期生长动力学和表面/界面特性，以指导高品质ZnO材料的制备。

第四章：通过优化实验参数、调整材料结构等手段探索蓝宝石衬底上高质量ZnO薄膜的生长。

第五章：总结与未来工作展望。

参考文献

- [1] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5523):1897.
- [2] J. Liu, Q. M. Ngo, K. H. Park, S. Kim, Y. H. Ahn, J. Y. Park, K. H. Koh, and S. Lee. Optical waveguide and cavity effects on whispering-gallery mode resonances in a ZnO nanonail [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95:221105.
- [3] G. K. Paul, R. Ghosh, S. K. Bera, S. Bandyopadhyay, T. Sakurai, and K. Akimoto. Deep level transient spectroscopy of cyanide treated polycrystalline p-Cu₂O/n-ZnO solar cell [J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 463(1-3):117-120.
- [4] Z. Lin, Y. Ye, L. Ma, and T. Guo. The Study of a Tetrapod-like Nanostructure ZnO Field Emission Display[J]. 2009 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, 2009.
- [5] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Do An, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98:41301.
- [6] Y. Wu, J. Kang, and F. Liu. Pressure induced wurtzite-to-zinc blende phase transition in ZnO at finite temperature[J]. *J. Mater. Res*, 2008, 23(12):3348.
- [7] S. L. King, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd. Pulsed-laser deposited ZnO for device applications [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 96: 811-818.
- [8] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68: 403.
- [9] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djuri I, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, and W. K. Chan. Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85: 1601.
- [10] Q. X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H. M. Zhong, W. Lu, and J. H. Yang. Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 211912.
- [11] 徐彭寿, and 施朝淑. ZnO 及其缺陷的电子结构[J]. *中国科学: A 辑*, 2001, 31(004): 358-365.
- [12] 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 徐法强, and 潘海斌. ZnO 及其缺陷电子结构对光谱特性的影响[J]. *红外与毫米波学报*, 2002, 21 (z1).
- [13] 缪世群. ZnO 薄膜的光谱及能级[J]. *南通工学院学报: 自然科学版*, 2003, 2(004): 25-28.
- [14] W. Walukiewicz. Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors [J].

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库